

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

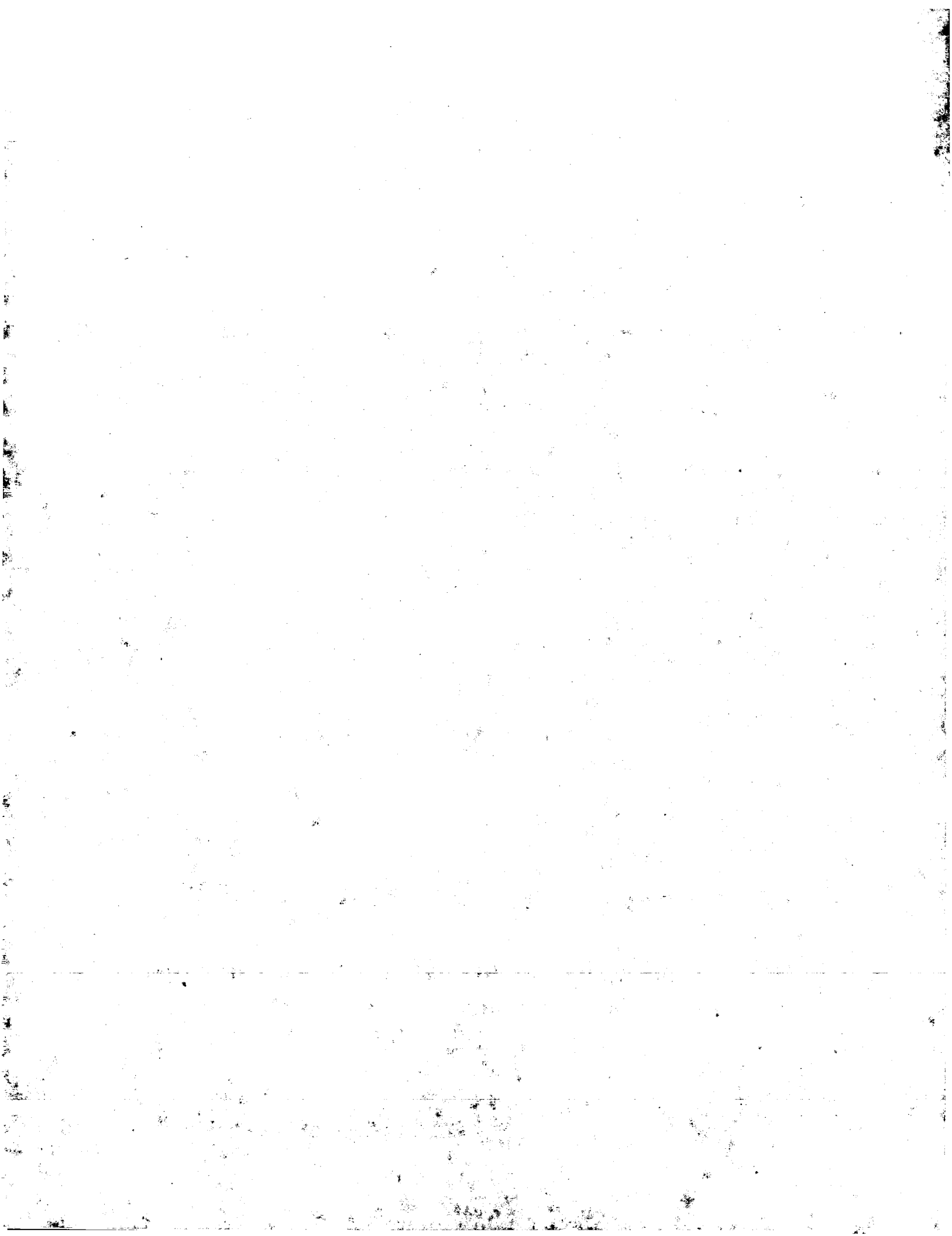
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010066784      \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1994-334496/199442  
Related WPI Acc No: 1996-059588; 1996-118096  
XRAM Acc No: C94-152140  
XRPX Acc No: N94-262688

**Quick-drying ink-jet recording material - comprises base, supporting ink  
receiving layer contg. alumina hydrate of defined porosity, giving  
bright, high resolution image**

Patent Assignee: CANON KK (CANO ); KONDO Y (KOND-I); MIURA K (MIUR-I);  
YOSHINO H (YOSH-I)

Inventor: KONDO Y; MIURA K; YOSHINO H

Number of Countries: 009 Number of Patents: 029

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 622244	A1	19941102	EP 94106561	A	19940427	199442	B
AU 9460712	A	19941117	AU 9460712	A	19940427	199502	
CA 2122099	A	19941029	CA 2122099	A	19940425	199504	
AU 9524820	A	19950907	AU 9460712	A	19940427	199544	
			AU 9524820	A	19950704		
JP 7232473	A	19950905	JP 94114669	A	19940428	199544	
JP 7232474	A	19950905	JP 94114670	A	19940428	199544	
JP 7232475	A	19950905	JP 94114671	A	19940428	199544	
AU 663253	B	19950928	AU 9460712	A	19940427	199546	
AU 9524819	A	19950914	AU 9460712	A	19940427	199546	
			AU 9524819	A	19950704		
AU 667022	B	19960229	AU 9460712	A	19940427	199616	
			AU 9524820	A	19950704		
AU 9540748	A	19960404	AU 9460712	A	19940427	199621	
			AU 9540748	A	19951228		
AU 9654572	A	19960829	AU 9460712	A	19940427	199643	
			AU 9654572	A	19960528		
AU 676637	B	19970313	AU 9460712	A	19940427	199719	
			AU 9524819	A	19950704		
US 5635291	A	19970603	US 94231659	A	19940425	199728	
AU 678738	B	19970605	AU 9460712	A	19940427	199731	
			AU 9540748	A	19951228		
EP 622244	B1	19970730	EP 94106561	A	19940427	199735	
			EP 95114386	A	19940427		
			EP 95114387	A	19940427		
DE 69404535	E	19970904	DE 604535	A	19940427	199741	
			EP 94106561	A	19940427		
JP 2714350	B2	19980216	JP 94114669	A	19940428	199812	
JP 2714351	B2	19980216	JP 94114670	A	19940428	199812	
JP 2714352	B2	19980216	JP 94114671	A	19940428	199812	
AU 690452	B	19980423	AU 9460712	A	19940427	199828	
			AU 9654572	A	19960528		
US 5800916	A	19980901	US 94231659	A	19940425	199842	
			US 95462961	A	19950605		
			US 97782641	A	19970114		
US 5846647	A	19981208	US 94231659	A	19940425	199905	
			US 95464209	A	19950605		
			US 97797890	A	19970210		
US 5851654	A	19981222	US 94231659	A	19940425	199907	
			US 95464209	A	19950605		
			US 97782645	A	19970114		
US 5869177	A	19990209	US 94231659	A	19940425	199913	

US 5962124	A	19991005	US 97838153	A	19970415	
			US 94231659	A	19940425	199948
			US 95462961	A	19950605	
			US 97799081	A	19970211	
CA 2122099	C	19990817	CA 2122099	A	19940425	199953
US 20020012629	A1	20020131	US 95461975	A	19950605	200210
			US 986478	A	19980113	
CA 2236800	C	20020319	CA 2122099	A	19940425	200228
			CA 2236800	A	19940425	

Priority Applications (No Type Date): JP 93352112 A 19931228; JP 93125437 A 19930428; JP 93125438 A 19930428; JP 93125439 A 19930428; JP 93352110 A 19931228; JP 93352111 A 19931228

Cited Patents: EP 407720; EP 500021; JP 4263981; US 4879166; US 5104730

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 622244	A1	E	41	B41M-001/30	
Designated States (Regional): DE FR GB IT NL					
AU 9460712	A			D21H-019/38	
CA 2122099	A			C09D-001/00	
AU 9524820	A			D21H-017/67	Div ex application AU 9460712
JP 7232473	A		14	B41M-005/00	
JP 7232474	A		18	B41M-005/00	
JP 7232475	A		15	B41M-005/00	
AU 663253	B			D21H-019/38	Previous Publ. patent AU 9460712
AU 9524819	A			D21H-017/67	Div ex application AU 9460712
AU 667022	B			D21H-017/67	Div ex application AU 9460712
					Previous Publ. patent AU 9524820
AU 9540748	A			D21H-019/38	Div ex application AU 9460712
AU 9654572	A			D21H-019/38	Div ex application AU 9460712
AU 676637	B			D21H-017/67	Div ex application AU 9460712
					Previous Publ. patent AU 9524819
US 5635291	A		26	B41J-002/01	
AU 678738	B			D21H-019/38	Div ex application AU 9460712
					Previous Publ. patent AU 9540748
EP 622244	B1	E	25	B41M-001/30	Related to application EP 95114386
					Related to application EP 95114387
Designated States (Regional): DE FR GB IT NL					
DE 69404535	E			B41M-001/30	Based on patent EP 622244
JP 2714350	B2		16	B41M-005/00	Previous Publ. patent JP 7232473
JP 2714351	B2		17	B41M-005/00	Previous Publ. patent JP 7232474
JP 2714352	B2		14	B41M-005/00	Previous Publ. patent JP 7232475
AU 690452	B			D21H-019/38	Div ex application AU 9460712
					Previous Publ. patent AU 9654572
US 5800916	A			B41J-002/01	Div ex application US 94231659
					Div ex application US 95462961
					Div ex patent US 5635291
US 5846647	A			B41M-005/00	Div ex application US 94231659
					Cont of application US 95464209
					Div ex patent US 5635291
US 5851654	A			B41J-002/01	Div ex application US 94231659
					Div ex application US 95464209
					Div ex patent US 5635291
US 5869177	A			B41M-005/26	Div ex application US 94231659
					Div ex patent US 5635291
US 5962124	A			B41M-005/00	Div ex application US 94231659
					Cont of application US 95462961
					Div ex patent US 5635291
CA 2122099	C	E		C09D-001/00	
US 20020012629	A1			C01F-007/02	Cont of application US 95461975

Abstract (Basic): EP 622244 A

A recording material (A) contains an alumina hydrate (I) which (i) has average pore radius 20-200 angstrom 20-150 angstrom; (ii) has at least two peaks in pore radius distribution; or (iii) contains 0.01-1.00 wt.% titanium dioxide. (A) pref. comprises a base material supporting an ink-receiving layer contg. (I) (as pigment) and a binder; or pulp fibres and (I) a filler.

Also claimed are: (1) an ink jet recording method, involving ejecting minute droplets of an ink onto (A), pref. by applying thermal energy to the ink; and (2) a dispersion obtd. by dispersing (I) contg. 0.1 - 1.0 wt.% of nitrate anion in deionised water, where the dispersion at solids concn. 15 wt.% has viscosity 75 cP or less (measured at 20 deg.C and shear rate 7.0 per sec.).

USE - (I) are esp. used in ink-receiving papers or coatings for ink-jets recording. The (I) - contg. dispersions are useful in prodn. of (A).

ADVANTAGE - (A) have excellent ink, dye and solvent absorbing power, and provide quick-drying images with high optical density, bright colour tone and high resolution. Beading, feathering, bronzing and bleeding are suppressed. (I) have good dispersibility, and form low viscosity, easily used dispersions for use in prodn. of (A), even at high solids concns.

Dwg.1/11

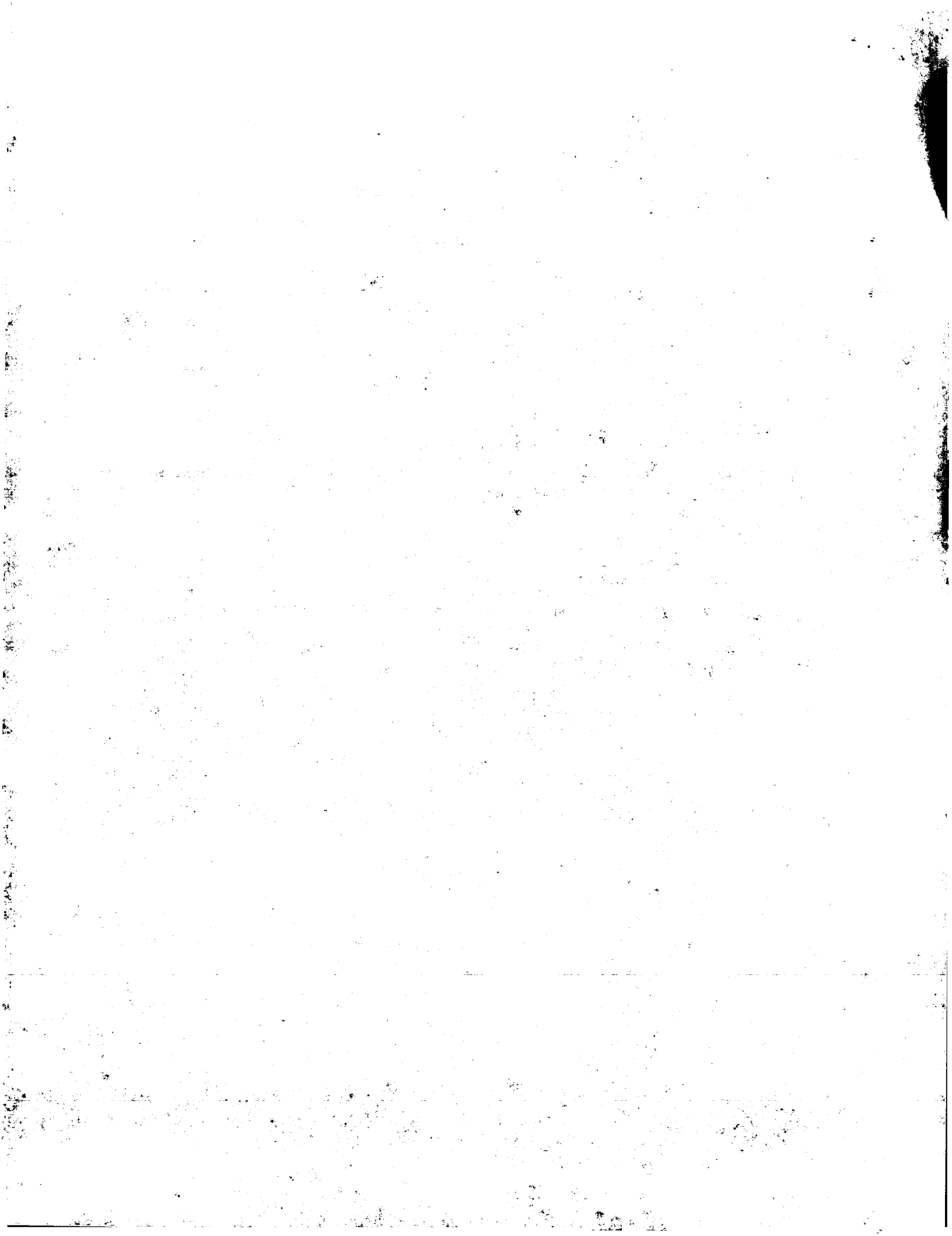
Abstract (Equivalent): EP 622244 B

A recording medium comprising an alumina hydrate of the formula  $Al_2O_3 \cdot n(OH_2m \cdot H_2O)$ , wherein n is an integer of 0, 1, 2 or 3 and m is a number of 0 to 10, having an average pore radius of 2 to 20 nm (20 to 200 Angstrom) and a half breadth of pore radius distribution of 2 to 15 nm (20 to 150 Angstrom), and the half breadth of pore radius distribution being a value which is a magnitude half of the magnitude of the average pore radius distribution.

Dwg.0/6

Abstract (Equivalent): US 5635291 A

A recording medium comprising a base material and an ink-receiving layer which comprises a pigment and a binder and is provided on the base material, wherein the pigment is an alumina hydrate and the ink-receiving layer has an average pore radius of 20 to 200 Angstrom and a half breadth of pore radius distribution of 20 to 150 Angstrom.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-232475

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) IntCl <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00	B			
B 0 1 F 3/12				
C 0 1 F 7/36		9040-4G		

審査請求 未請求 請求項の数20 F D (全 15 頁)

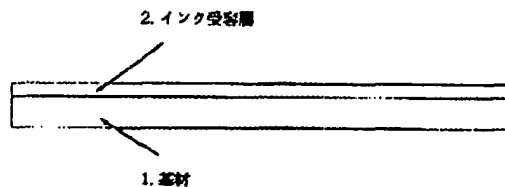
(21) 出願番号	特願平6-114671	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)4月28日	(72) 発明者	芳野 斉 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-125437	(72) 発明者	近藤 祐司 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)4月28日	(72) 発明者	三浦 協 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 丸島 儀一
(31) 優先権主張番号	特願平5-352112		
(32) 優先日	平5(1993)12月28日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 被記録媒体、これを用いたインクジェット記録方法及びアルミナ水和物の分散液

(57) 【要約】

【目的】 種々の組成のインクに対応でき、インク吸取性に優れ、印字の滲み、ピーディングの発生を抑え、高濃度の画像が得られる被記録媒体を提供する。

【構成】 平均細孔半径が20～200Åで、細孔径分布の半値幅が20～150Åであるアルミナ水和物を含むことを特徴とする被記録媒体である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均細孔半径が20～200Åで、細孔径分布の半値幅が20～150Åであるアルミナ水和物を含むことを特徴とする被記録媒体。

【請求項2】 顔料とバインダーを含むインク受容層を基材上に設けた被記録媒体において、顔料がアルミナ水和物であり且つインク受容層の平均細孔半径が20～200Åで、細孔径分布の半値幅が20～150Åであることを特徴とする被記録媒体。

【請求項3】 繊維状物質に、平均細孔半径が20～200Åで、細孔径分布の半値幅が20～150Åであるアルミナ水和物を内添したことを特徴とする被記録媒体。

【請求項4】 前記アルミナ水和物の細孔容積が0.4～0.6cc/gの範囲にある請求項1又は3に記載の被記録媒体。

【請求項5】 前記インク受容層の細孔容積が0.4～0.6cc/gの範囲にある請求項2に記載の被記録媒体。

【請求項6】 前記インク受容層の細孔容積が8cc/m<sup>2</sup>以上である請求項2に記載の被記録媒体。

【請求項7】 前記アルミナ水和物の等温窒素吸脱着曲線から求めた、最大吸着ガス量の90%の吸着ガス量での吸着と脱離の相対圧差(ΔP)が、0.2以下である請求項1又は3に記載の被記録媒体。

【請求項8】 前記インク受容層の等温窒素吸脱着曲線から求めた、最大吸着ガス量の90%の吸着ガス量での吸着と脱離の相対圧差(ΔP)が、0.2以下である請求項2、4及び5のいずれかに記載の被記録媒体。

【請求項9】 前記アルミナ水和物が非晶質化合物である請求項1～4、7のいずれかに記載の被記録媒体。

【請求項10】 前記アルミナ水和物が平均アスペクト比3～10の平板状アルミナ水和物である請求項9に記載の被記録媒体。

【請求項11】 前記平板状アルミナ水和物のBET比表面積が70～300m<sup>2</sup>/gである請求項10に記載の被記録媒体。

【請求項12】 前記平板状アルミナ水和物の平板面の平均縦横比が0.6～1.0の範囲にある請求項10に記載の被記録媒体。

【請求項13】 前記アルミナ水和物の水酸基数が10個/g以上である請求項1～4、7、9のいずれかに記載の被記録媒体。

【請求項14】 前記アルミナ水和物のpH6でのゼータ電位が15mV以上である請求項1～4、7、9のいずれかに記載の被記録媒体。

【請求項15】 硝酸根を0.1～1.0重量%含有し、且つ平均細孔半径が20～200Å、細孔径分布の半値幅が20～150Åであるアルミナ水和物をイオン交換水に固形分濃度15重量%で分散し、粘度が、温度

20℃、ざり速度7.9秒<sup>-1</sup>で測定して75CPS以下であることを特徴とするアルミナ水和物の分散液。

【請求項16】 硝酸根を0.1～1.0重量%含有し、且つ平均細孔半径が20～200Å、細孔径分布の半値幅が20～150Åであるアルミナ水和物をイオン交換水に固形分濃度20重量%で分散し、粘度が、温度20℃、ざり速度10.2秒<sup>-1</sup>で測定して100CPS以下であることを特徴とするアルミナ水和物の分散液。

【請求項17】 硝酸根を0.1～1.0重量%含有し、且つ平均細孔半径が20～200Å、細孔径分布の半値幅が20～150Åであるアルミナ水和物をイオン交換水に固形分濃度25重量%で分散し、粘度が、温度20℃、ざり速度10.2秒<sup>-1</sup>で測定して500CPS以下であることを特徴とするアルミナ水和物の分散液。

【請求項18】 前記分散液が、被記録媒体製造用の顔料の分散液である請求項15～17のいずれかに記載の分散液。

【請求項19】 インクの小滴を微細孔から吐出させて被記録媒体に付与して印字を行うインクジェット記録方法において、請求項1乃至14に記載の被記録媒体を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項20】 インクに熱エネルギーを作用させてインクの小滴を形成する請求項19に記載のインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水性インクを用いた記録に適する被記録媒体、インクジェット記録方法及び分散液に関するものであり、とりわけ画像濃度が高く色調が鮮明で、解像度が高く、かつインクの吸収能力に優れた被記録媒体、これを用いたインクジェット記録方法及び被記録媒体を製造するのに好適な分散液に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙などの被記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行なうものであるが、高速低騒音、多色化が容易、記録バターンの融通性が大きく、現像、定着が不要などの特徴があり、各種画像の記録装置として情報機器をはじめ各種の用途において急速に普及している。さらに多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印画と比較して遜色のない記録を得ることも可能であり、作成部数が少ない場合には通常の多色印刷や印画によるよりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。記録の高速化、高精細化、フルカラー化などの記録特性の向上に伴って記録装置、記録方法の改良が行われてきたが、被記録媒体に対しても高度な特性が要求されるようになってきた。



【0003】従来から多種多様の被記録媒体の形態が提案されてきた。例えば特開昭52-53012号公報には低サイズの前紙に表面加工用塗料を浸潤させるインクジェット用紙が開示されている。特開昭53-49113号公報には尿素-ホルマリン樹脂粉末を内添したシートに水溶性高分子を含浸させたインクジェット用紙が開示されている。特開昭55-5830号公報には支持体表面にインク吸収性の塗工層を設けたインクジェット記録用紙が開示され、特開昭55-51583号公報には被覆層中の顔料として非晶質シリカを用いた例が開示され、特開昭55-146786号公報には水溶性高分子塗工層を用いた例が開示されている。

【0004】また米国特許明細書第4879166号、同5104730号、特開平2-276670号公報、同4-37576号公報、同5-32037号公報では、擬ベーマイト構造のアルミナ水和物を用いた層を有する記録シートが提案されている。

【0005】さらに米国特許明細書第4374804号、同5104730号、特開昭58-110287号公報、特開平4-37576号公報に示されているように、シリカまたはアルミナ材料を用いて多層構成のインク受容層を形成することも行われている。

【0006】しかしながら、従来の被記録媒体には以下の問題点が発生している。

【0007】1) 米国特許明細書第5104730号、特開平2-276670号公報、同2-276671号公報、同3-275378号公報には、細孔径分布が極めて狭い範囲である被記録媒体が開示されている。しかし、特開平4-267180号公報、同5-16517号公報に開示されているように、各インク染料（シアノ、マゼンタ、イエロー、ブラック）と、インク溶媒は特定の径の細孔に選択的に吸着されるので、インク組成が変わると印字が滲んでしまう。

【0008】2) 米国特許明細書第5104730号、特開平2-276670号公報、同2-276671号公報、同3-275378号公報には、平均細孔径が10〜30Åで狭い細孔径分布を持っている被記録媒体が開示されている。この細孔径分布では、染料の吸着性は良いが溶媒の吸収性が不十分でビーディングが発生してしまう。ここでいうビーディングとは、先に付与されたインクドットが被記録媒体に定着する前に次のインクドットが先のインクドットに隣接して付与されたときに、インクドットが横方向に不規則に移動し、その結果、隣接するドットとの間で凝集が起り、画像濃度にムラを生じる現象である。

【0009】3) カラー画像の印字ではインク量が多くなるので、印字したインクが細孔で吸収し切れずにインク受容層表面に溢れ出して、滲みが発生して印字の品位が悪くなってしまう。

【0010】4) 高速印字では早い乾燥性が要求される

が、吸収速度が不十分で印字して装置から排出された時に表面が乾いていないため、接触によって出力画像を損なう恐れがある。

【0011】5) 顔料等の分散液の粘度が経時的に上昇して塗工できなくなるため、液の固形分濃度を高くすることができないという問題点があり、その対策として、特開平4-67986号公報にはバインダーポリマーの重合度を下げる方法が開示されている。しかし、インク受容層のひび割れ、などの外観不良や耐水性低下などの問題点があり十分な改良がなされていない。

【0012】6) 分散液の粘度が高いため固形分濃度を高くできないという問題点があり、特開平4-67985号公報には、その対策としては分散剤としてモノカルボン酸などの酸を添加する方法が開示されているが、刺激臭が発生したり腐食が発生するなどの製造上の問題点が発生する。

【0013】7) インクの吸収性や画像の解像度を改良するために、米国特許明細書第4780356号、同1374804号、同5104730号、特開平3-72460号公報、特開昭55-11829号公報、同58-110287号公報、同62-270378号公報、特開平4-37576号公報には、インク受容層を2層または多層構成にする方法が開示されている。しかし、インク受容層の塗工・乾燥が2回になって工数が増えるという問題が発生している上に、各層の物性値が異なるため経時変化、インク受容層のひび割れなどの外観不良、印字などで各層が分離して剥がれるという問題点も生じている。

【0014】8) 特開平3-281384号公報には、アスペクト比3以下の柱状で、一定方向に配向した毛束状集合体を形成するアルミナ水和物と、そのアルミナ水和物を用いてインク受容層を形成する方法が開示されている。しかし、アルミナ水和物粒子が配向して密に詰まるため、インク受容層中でのアルミナ水和物粒子間の間隙が狭くなり易い。そのため、細孔径が狭い方に片寄り、かつ細孔径分布が狭くなる傾向がある。その結果上記と同じようにビーディングが発生するという問題点がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は上記の問題点を解決する目的でなされたものであり、その目的は、種々の組成のインクに対応でき、インク吸収性に優れ、印字の滲み、ビーディングの発生を抑え、高画質濃度が得られる被記録媒体及びこれを用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

【0016】また本発明の目的は、かかる被記録媒体を製造するのに好適な顔料の分散液を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段及び作用】上記の目的は、

10

20

30

40

50

以下の本発明によって達成できる。

【0018】すなわち本発明は、平均細孔半径が20～200Åで、細孔径分布の半値幅が20～150Åであるアルミナ水和物を含むことを特徴とする被記録媒体である。

【0019】また本発明は、顔料とバインダーを含むインク受容層を基材上に設けた被記録媒体において、顔料がアルミナ水和物であり且つインク受容層の平均細孔半径が20～200Åで、細孔径分布の半値幅が20～150Åであることを特徴とする被記録媒体である。

【0020】更に本発明は、繊維状物質に、平均細孔半径が20～200Åで、細孔径分布の半値幅が20～150Åであるアルミナ水和物を内添したことを特徴とする被記録媒体である。

【0021】更に本発明は、硝酸根を0.1～1.0重量%含有し、且つ平均細孔半径が20～200Å、細孔径分布の半値幅が20～150Åであるアルミナ水和物をイオン交換水に固形分濃度15重量%で分散し、粘度が、温度20℃、ずり速度7.9秒<sup>-1</sup>で測定して75CPS以下であること、硝酸根を0.1～1.0重量%含有し、且つ平均細孔半径が20～200Å、細孔径分布の半値幅が20～150Åであるアルミナ水和物をイオン交換水に固形分濃度20重量%で分散し、粘度が、温度20℃、ずり速度10.2秒<sup>-1</sup>で測定して100CPS以下であること、もしくは硝酸根を0.1～1.0重量%含有し、且つ平均細孔半径が20～200Å、細孔径分布の半値幅が20～150Åであるアルミナ水和物をイオン交換水に固形分濃度25重量%で分散し、粘度が、温度20℃、ずり速度10.2秒<sup>-1</sup>で測定して500CPS以下であること、を特徴とするアルミナ水和物の分散液である。

【0022】これらのアルミナ水和物の分散液は、前記被記録媒体の製造時に、具体的には、紙等の媒体製造時における内添物として（例えば、抄紙工程の原料調製時にパルプスラリーに添加する）、あるいは基材上にインク受容層を形成するための塗工液として使用することができる。

【0023】更にまた本発明は、インクの水滴を微細孔から吐出させて被記録媒体に付与して印字を行うインクジェット記録方法において、上記被記録媒体を用いることを特徴とするインクジェット記録方法である。

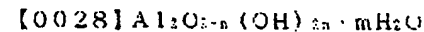
【0024】本発明の被記録媒体を用いることによって、染料、溶媒の種類、量が異なった種々の組成のインクを用いても、記録画像に影響または変化を与えずに同じ品位で良好に印字できるという利点がある。

【0025】本発明の被記録媒体は、少なくとも、平均細孔半径及び細孔径分布の半値幅が、上述した特定の範囲内にあるアルミナ水和物を必須成分として含有する被記録媒体であり、例えば、紙のシート中にアルミナ水和物が当該シートの原料調製中の段階から内添された構

成、または図1に示す如き、基材上に、主として上記アルミナ水和物とバインダーから形成されるインク受容層が単層で形成された構成である。アルミナ水和物は正電荷を持っているためインク染料の定着が良く、発色の良い画像を得られるのと、従来、シリカ化合物を用いることで発生していた黒色インクの茶変、耐光性などの問題点がないため、特にインク受容層に用いる材料としては最も好ましい。

【0026】本発明の被記録媒体で用いるアルミナ水和物としては、X線回折法による分析で、非晶質のアルミナ水和物が好ましい。

【0027】アルミナ水和物は下記一般式により定義される。



式中、nは0、1、2または3の整数のうちのいずれかを表し、mは0～10、好ましくは0～5の値を表す。mH<sub>2</sub>Oは、多くの場合結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであるため、mはまた整数でない値をとることもできる。またこの種の材料を乾燥するとmは0の値に達することがあり得る。

【0029】一般的なアルミナ水和物はアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミン酸ナトリウムの加水分解などの公知の方法で製造することができる。Roczekら(Collect Czech Chem Commun, 56巻、1253～1262、1991年)はアルミナ水和物の多孔質構造は析出温度、溶液pH、熟成時間、表面活性剤に影響されることを報告している。

【0030】本発明で用いるアルミナ水和物の形状は、好ましくは、平板状で平均アスペクト比が3～10、平板面の縦横比0.6～1.0である。アスペクト比の定義は特公平5-16015号公報に記載されている方法で求めることができる。前記アスペクト比は粒子の「厚さ」に対する「直径」の比で示す。ここで「直径」とは、アルミナ水和物を顕微鏡または電子顕微鏡で観察したときの粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を示すものとする。前記平板面の縦横比はアスペクト比と同じように粒子を顕微鏡で観察して平板面の最小値を示す直径と最大値を示す直径の比である。平均アスペクト比が上記範囲よりも小さい場合にはインク受容層の細孔径分布範囲が狭くなり、大きい場合にはアルミナ水和物の粒子径を揃えて製造するのが困難になる恐れがある。平均縦横比は上記範囲よりも小さいと同様に細孔径分布が狭くなる。アルミナ水和物の中で擬ペーマイトには文献(Roczek J., et al., Applied Catalysis, 74巻、29～56, 1991年)に記載されたように繊維状とそうでない形状が有ることが一般に知られている。

【0031】本発明者の知見によれば、アルミナ水和物の中でも平板状の形状の方が毛束状（繊維状）よりも分散性が良く、またインク受容層を形成すると、図4の図

面代用写真に示すようにアルミナ水和物粒子の配向がランダムになるために、細孔径分布が幅広くなるのでより好ましい。

【0032】尚、紙加工便覧第402頁には、水酸化アルミニウム粒子は、六角平板状であることが記載されている。この他、ハイジライト（商品名、昭和電工製）、HYDRAL（商品名、ALCOA製）等の水酸化アルミニウムが知られている。更に、特開昭2-276670号公報には、アスペクト比2~10の毛状束のアルミナゾルが、特開平3-285814号公報には、アスペクト比2~10の板状のペーマイトゾルが開示されている。しかしながら、以上の文献の夫々には、アルミナ水和物の形状と、粒子中の細孔構造もしくは分散性との関係は何等示されていない。

【0033】アルミナ水和物のBET比表面積、該アルミナ水和物及び該アルミナ水和物を含有するインク受容層の、細孔径分布、細孔容積、等温窒素吸脱着曲線は、窒素吸着脱離方法によって同時に求めることができる。本発明で用いるアルミナ水和物のBET比表面積は70~300m<sup>2</sup>/gの範囲が好ましい。かかるBET比表面積が上記範囲の下限よりも小さい場合には細孔径分布が大きい方に片寄ってインク中の染料を十分に吸着・固定することができなくなり、上限より大きい場合にはアルミナ水和物を分散性良く塗工できなくなって細孔径分布が制御できなくなる恐れがある。

【0034】本発明で用いるアルミナ水和物の製造方法としては、特に限定されないが好ましくは、非晶質アルミナ水和物を製造することが可能な方法、例えば、バイヤー法、明ばん熱分解法等のいずれの方法を採用することができる。

【0035】本発明において、特に好ましく採用できる非晶質アルミナ水和物の製造方法としては、長鎖のアルミニウムアルコキシドに対して酸を添加して加水分解することによりアルミナ水和物を得る方法が挙げられる。ここで長鎖のアルミニウムアルコキシドとは、例えば炭素数が5以上のアルコキシドであり、更に炭素数12~22のアルコキシドを用いると、後述するようなアルコール分の除去、及びアルミナ水和物の形状制御が容易になるため好ましい。上記方法には、アルミナヒドロゲルやカチオン性アルミナを製造する方法と比較して、各種イオン等の不純物が混入し難いといった利点がある。更に、長鎖のアルミニウムアルコキシドは、加水分解後のアルコールが除去し易いため、アルミニウムイソプロピキシド等の短鎖アルコキシドを用いる場合に比べて、アルミナ水和物の脱アルコール化を完全に行えるといった利点もある。更に、上記の長鎖のアルミニウムアルコキシドを用いる方法では、加水分解により得られたアルミナ水和物粒子の形状が平板状になり易く、粒子形状の制御が容易である。当該方法では、加水分解の開始時の溶液のpHを6以下に設定することが非晶質アルミナ水和物

を得るために好ましい。ここでpHが8以上に高くなると、最終的に得られるアルミナ水和物が結晶質になる。

【0036】上記方法により得られたアルミナ水和物は、水熱合成の工程を経て、粒子を成長させる（熟成工程）。当該工程の条件を調整することにより、アルミナ水和物の粒子の細孔形状を特定の範囲に制御することができる。熟成時間を適当に設定すると、粒子径が比較的均一なアルミナ水和物の一次粒子が成長し、細孔を形成する一次粒子間の間隙は揃って細孔径分布が幅狭くなる。逆にこの条件よりも熟成時間を短くすると、粒子径が比較的不均一なアルミナ水和物の一次粒子が成長し、特に細孔を形成する一次粒子間の間隙の大きさも揃いになり、結果的に細孔径分布が幅広くなると考えられる。尚、一次粒子の不均一の程度と、細孔径分布の幅の相関は、明確ではない。ここで得られたゾルは、特開平2-276670号公報で開示されているように、そのまま分散液として用いることもできるが、本発明では、ゾルをスプレードライ等の方法により一度乾燥して粉末状態にした後、分散液とすることが好ましい。この場合、アルミナ水和物の水への分散性がより向上する。

【0037】本発明の被記録媒体の前述した一態様では、基材上に、顔料としての前記アルミナ水和物とバインダーを配合した塗工液（アルミナ水和物の分散液）を塗布してインク受容層とする。

【0038】ここで、上述したようなアルミナ水和物は、後述するような細孔径分布の半値幅が広く、塗工用分散液中では一次粒子まで分散しているが、アルミナ水和物の分散、基材上への塗工、乾燥の工程を経てインク受容層を構成しても、実質的に幅広い細孔径分布は維持される。この理由については、明確ではないが、本発明の理解を容易にするべく敢えて説明すれば、細孔構造は主としてアルミナ水和物一次粒子間の隙間で形成されており、平板状のアルミナ水和物粒子は、インク受容層中ではランダムな方向に向いているため、もしくはアルミナ水和物の粒子径が不均一であることに起因する幅広い細孔径分布が、インク受容層においても維持されるため、と推測される。

【0039】前記インク受容層の物性値は、用いるアルミナ水和物のみで決まるのではなく、バインダーの種類や混合量、塗工液の濃度、粘度、分散状態、塗工装置、塗工ヘッド、塗工量、乾燥風の風量、温度、送風方向などの種々の製造条件によって変化するので、本発明では、インク受容層の特性を得るために製造条件を最適な範囲に制御する必要がある。

【0040】前記インク受容層の平均細孔半径は20~200Åで細孔径分布の半値幅は20~150Åが好ましく、より好ましくは80~150Åの範囲である。ここで細孔径分布の半値幅とは、平均細孔半径の頻度の半分の頻度である細孔半径の幅を示すものである。平均細孔半径が上記範囲の上限よりも大きくなった場合はイン

ク中の染料の吸着・固定が悪くなって画像に滲みが発生し易く、下限より小さくなった場合にはインクの吸収が悪くなってビーディングが発生し易くなる。また、半値幅が上記範囲外の場合にはインク中の染料または溶媒成分の吸収が悪くなる。

【0041】インク受容層を構成するアルミナ水和物の細孔径分布もインク受容層と同じように、平均細孔半径は20~200Åで細孔径分布の半値幅は20~150Åが好ましい。インク受容層の細孔径分布はアルミナ水和物の細孔径分布に依存するので、上記範囲外になった場合には、インク受容層の細孔径分布を上記規定範囲にすることができない。

【0042】インク受容層の細孔容積は0.4~0.6cc/gの範囲が好ましい。インク受容層の細孔容積が上記範囲より大きい場合はインク受容層に割れ、粉落ちが発生し、上記範囲よりも小さい場合にはインクの吸収が悪くなる。さらにインク受容層の細孔容積は8cc/m<sup>2</sup>以上であることが好ましい。この範囲以下では特に多色印字を行なった場合にインク受容層からインクが溢れて画像に滲みが発生する傾向にある。また、インク受容層を構成するアルミナ水和物の細孔容積はインク受容層と同じように0.4~0.6cc/gの範囲が好ましい。この範囲外ではインク受容層の細孔容積を前記規定範囲にすることができなくなる。

【0043】本発明の基材上にインク受容層を有する被記録媒体では、窒素吸着脱離方法により導かれるインク受容層の等温窒素吸着脱離曲線から求めた、最大吸着ガス量の90%の吸着ガス量での吸着と脱離の相対圧差(ΔP)が、0.2以下であることが好ましい。より好ましい範囲は0.15以下、さらに好ましい範囲は0.10以下である。前記相対圧差(ΔP)はMcBain (J. Am. Chem. Soc., 57巻、699、1935年)に述べられているように、インク壺形状の細孔が存在する可能性の目安に用いることができる。相対圧差(ΔP)が小さい方が細孔は直管に近く、大きくなるとインク壺状になる。また上記範囲を超える場合には、印字後のインクの乾燥が悪くなる。

【0044】尚、特開昭60-245588号公報には、インク受容層に用いるアルミナセロゲルの細孔の形状は、迷宮度の小さい均一で直線状のものが良く、入口が狭いインクボトル形、途中部分がくびれているひょうたん形、曲がりくねった形等は、吸収速度の観点から好ましくないことが記載されているが、実際の物性値等の具体的な測定方法については、何等示されていない。

【0045】また、本発明の被記録媒体では、前記アルミナ水和物を含有するインク受容層を有するものについて、窒素吸着脱離方法により導かれるアルミナ水和物の等温窒素吸着脱離曲線から求めた、最大吸着ガス量の90%の吸着ガス量での吸着と脱離の相対圧差(ΔP)が、0.2以下であることが好ましい。より好ましい範囲は

0.15以下、さらに好ましい範囲は0.10以下である。この範囲外ではインク受容層の等温窒素吸着脱離曲線から求めた相対圧差(ΔP)を前記規定範囲にすることができなくなる。

【0046】本発明の被記録媒体では、アルミナ水和物の表面の水酸基数は、10<sup>20</sup>個/μ以上であることが好ましい。この値未満ではアルミナ水和物を水に分散した分散液の固形分濃度を上げられなくなる。かかるアルミナ水和物表面の水酸基数は、トリエチルアルミニウム溶液の滴定にて求めることができる。

【0047】本発明で用いる前記アルミナ水和物の表面電位はゼータ電位計で求めることが可能である。特開昭60-232990号公報には、アルミナ化合物が、プラスチャージを持っていること、更に実施例においてゼータ電位の値が開示されているが、具体的な測定方法や条件については記載されていない。ゼータ電位の値は、測定装置のセル、電極構造、印加電圧、固形分濃度、分散液のpH、用いる分散剤や添加剤に依存するため、測定条件、装置等を統一して測定を行わないと絶対値の直接比較はできない。

【0048】本発明で用いるアルミナ水和物については、0.1重量%の水分散液で、分散剤及び添加剤を加えない状態のpH6でのゼータ電位が15mV以上であることが好ましい。当該ゼータ電位がこの範囲内にあると、アルミナ水和物は、分散液中で容易に一次粒子のレベルにまで分散し得る。当該ゼータ電位が15mV未満である場合、固形分濃度が高くなるにつれて凝集物や沈殿物を生じたり、バインダー分散液とアルミナ水和物と混合した際に、粒子が部分的に凝集して大きな塊を形成する。このため、特にインク受容層を有する被記録媒体では、インク受容層の細孔径が著しく大きくなり、インク受容層の強度が低下して、粉落ちが生じたり、印字の際の染料の定着性が悪くなる恐れがある。アルミナ水和物は、一般的にpHの低い領域で安定であるため、分散性を改善するべく、酸を添加して分散液のpHを低下させることも知られているが、酸の添加は刺激臭や腐食の発生する点、及び用いるバインダーの種類に制限が加わる点で好ましくない。また、公知の分散剤を添加する方法では、分散液を塗布する際に液のはじき等が生じて好ましくない。

【0049】一方、pH領域が高くなるとアルミナ水和物の種類によっては、一次粒子が凝集し粒子径が大きくなり、見かけ上高いゼータ電位を持つことがある。本発明で規定したアルミナ水和物のゼータ電位は、このような粒子の凝集が生じない状態で測定することは当然であるが、かかる粒子の凝集状態の有無を調べるためには、分散した粒子の粒子径を測定することが有効である。粒子径の測定方法としては、公知の方法を採用することができる。ただし、ゼータ電位の測定を行うpH6の分散液中の粒子径は、粒子が安定に分散するとされているp

## 11

H4の分散液中の粒子径とほぼ同じ値をとることを確認することが必要である。

【0050】本発明では、好ましくは、上述したような特定のアルミナ水和物であって硝酸根を0.1~1.0重量%含有したものを固形分濃度15重量%でイオン交換水に分散させた分散液の粘度が、分散液温度20℃、ずり速度7.9秒<sup>-1</sup>で測定して75CPS以下であり、特に好ましくは30CPS以下である。また、好ましくは、上記同様の硝酸根を0.1~1.0重量%含有したアルミナ水和物を固形分濃度20重量%でイオン交換水に分散させた分散液の粘度が、分散液温度20℃、ずり速度10.2秒<sup>-1</sup>で測定して100CPS以下であり、特に好ましくは80CPS以下である。更に、上記同様の硝酸根を0.1~1.0重量%含有したアルミナ水和物を固形分濃度25重量%でイオン交換水に分散させた分散液の粘度が、分散液温度20℃、ずり速度10.2秒<sup>-1</sup>で測定して500CPS以下であることが好ましく、460CPS以下であることが特に好ましい。上述したそれぞれの場合において、粘度が範囲の上限を超えると、分散液の固形分濃度を低下させる必要が生じ、量産性の点で好ましくない。

【0051】本発明にかかる前記アルミナ水和物の分散液の粘度は、例えばB型粘度計等の回転粘度計を用いて測定することができる。

【0052】前記引用した擬ペーマイトを用いた従来例と本発明とを比較検討した結果、その差異は以下のようになる。

【0053】1)上記の従来例においては、細孔径分布は、平均細孔半径の±10Åの範囲で全細孔容積の45または5%の細孔容積であって、細孔径分布の幅が狭い範囲のみが開示されているに過ぎない。これに対し本発明者は、本明細書で述べられているように細孔径分布を幅広くすることによって、インクの染料と溶媒の比率や材料組成が変わっても印字品位が変わらないことを見出した。

【0054】2)上記の従来例においては、細孔径、細孔容積に関しては、細孔半径10~40Åの全細孔容積は0.2~1.0cc/g、同40~100Åで0.1~0.4cc/g、同100~1000Åで0.1cc/gであることが記載されている。これに対し本発明者は、インク受容層の単位面積あたりの細孔容積と等温窒素吸脱着曲線の関係が本明細書で述べられている範囲にすることによって、印字後のインクの吸着および乾燥が著しく改善されることを見出した。

【0055】3)上記の従来例においては、毛束状の擬ペーマイトゾルとこれを用いたインク受容層の製造方法が記載されている。また擬ペーマイトの形状と分散液の固形分濃度が記載されている。これに対し本発明者は、「平板状」の非晶質アルミナ水和物を用いることを見出した。

## 12

【0056】かかる平板状非晶質アルミナ水和物は、前述したように長鎖のアルミニウムアルコキシドを加水分解して製造しているため、イオンや原料アルコールの混入の少ないアルミナ水和物を容易に得ることが可能である。この加水分解では、アルミナ水和物粒子を平板状にするための形状の制御が容易である。また、前記平板状非晶質アルミナ水和物は、公知の毛束状のアルミナ水和物と比較して分散性が高い。更に、ゾルの状態より直接分散液を調製しないで、得られたアルミナ水和物を一度乾燥して粉末化して用いることによって、固形分濃度が高く、且つ低濃度の分散液を容易に調製することができる。

【0057】本発明の被記録媒体において、アルミナ水和物と組み合わせて用いることのできるバインダーとしては、水溶性高分子の中から自由に選択することができる。例えばポリビニルアルコールまたはその変性体（カチオン変性、アニオン変性、シラノール変性）、澱粉またはその変性体（酸化、エーテル化）、ゼラチンまたはその変性体、カゼインまたはその変性体、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース誘導体、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸またはその共重合体、アクリル酸エステル共重合体などが好ましい。これらのバインダーは、単独であるいは複数種混合して用いることができる。前記アルミナ水和物とバインダーの混合比は1:1~30:1、より好ましくは5:1~25:1の範囲から任意に選択できる。バインダーの量が上記範囲よりも少ない場合はインク受容層の機械的強度が不足して、ひび割れや粉落ちが発生し、上記範囲よりも多い場合は細孔容積が少なくなつてインクの吸収が悪くなる。

【0058】アルミナ水和物及びバインダーには必要に応じてアルミナ水和物分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤を必要に応じて添加することも可能である。

【0059】耐水化剤としてはハロゲン化第4級アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩ポリマーなどの公知の材料の中から自由に選択して用いることができる。

【0060】本発明の被記録媒体の基材としては、適度のサイジングを施した紙、無サイズ紙、ポリエチレン等を用いたレジコート紙などの紙類、熱可塑性フィルムのようなシート状物質及び布帛が使用でき、特に制限はない。熱可塑性フィルムの場合はポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、

13

酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネートなどの透明フィルムや、アルミナ水和物の充填または微細な発泡による不透明化したシートを用いることもできる。

【0061】本発明の被記録媒体の製造に好適に用いるアルミナ水和物の分散液は、以下のように調製することができる。前述した粉末状のアルミナ水和物をイオン交換水に加えて所定の固形分濃度の液を調製する。続いて、当該分散液に、必要に応じて機械的な剪断力や超音波を付与してアルミナ水和物の粒子径を制御する。その後、別途調製したバインダー分散液を加え、必要に応じて分散、加温、脱泡等の処理を施して最終的な塗工用の分散液を得る。

【0062】本発明のインク受容層を有する被記録媒体において、基材上にインク受容層を形成する方法としては、上記のアルミナ水和物などを含む分散溶液を塗工機を用いて基材上に塗布、乾燥する方法を用いることができる。塗工方法としては一般に用いられているブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーターブラッシュコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、スプレー装置等による塗工技術を採用することができる。分散液の塗布量は乾燥固形分換算で0.5～60g/m<sup>2</sup>、より好ましくは5～45g/m<sup>2</sup>である。必要に応じて塗工後にカレンダーロールなどを用いてインク受容層の表面平滑性を良くすることも可能である。

【0063】また、本発明のアルミナ水和物を内添したタイプの被記録媒体は、アルミナ水和物（その分散液）を抄紙工程で繊維状物質を含むスラリー中に添加する内添法を用いて製造することもできる。かかる内添法では必要に応じて紙力向上剤、歩留まり向上剤、着色剤を添加して用いることができる。歩留まり向上剤としては、カチオン化澱粉、ジシアンジアミドホルマリン縮合物などのカチオン性歩留まり向上剤やアニオン性ポリアクリルアミド、アニオン性コロイダルシリカなどのアニオン性歩留まり向上剤のうちで選択または併用して用いることができる。

【0064】一方、本発明の被記録媒体に対して記録を行う際に使用されるインクは、主として色材（染料あるいは顔料）、水溶性有機溶剤及び水を含む。色材としては、例えば直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素などに代表される水溶性染料が好ましく、上記の被記録媒体との組み合わせで定着性、発色性、鮮明性、安定性、耐光性その他の要求される性能を満たす画像を与えるものであればいずれでも良い。

【0065】水溶性染料は、一般に水または水と有機溶剤からなる溶媒中に溶解して使用するものであり、これらの溶媒成分としては、好ましくは水と水溶性の各種有機溶剤などの混合物が使用されるが、インク中の水分含有量が、20～90重量%、より好ましくは60～90重量%の範囲内となるように調整するのが好ましい。

14

【0066】上記水溶性の有機溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどの炭素数が1～4のアルキルアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトン、ジアセトンアルコールなどのケトンまたはケトンアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルキレン基が2～6個の炭素数を含むアルキレングリコール類、グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類などが挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコールなどの多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類が好ましい。多価アルコール類は、インク中の水が蒸発し、水溶性染料が析出することに基づくノズルの目詰まり減少を防止するための潤滑剤としての効果が大いため、特に好ましい。

【0067】インクには可溶化剤を加えることもできる。代表的な可溶化剤は、含窒素複素環式ケトン類であり、その目的とする作用は、水溶性染料の溶媒に対する溶解性を飛躍的に向上させることにある。例えばN-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが好ましく用いられる。さらに特性の改善のために、粘度調整剤、界面活性剤、表面張力調整剤、pH調整剤、比抵抗調整剤などの添加剤を加えて用いることもできる。

【0068】前記被記録媒体に上記インクを付与して記録を行う方法は、インクジェット記録方法が好ましく、該記録方式としてはインクをノズルより効果的に離脱させて、被記録媒体にインクを付与し得る方法であればいかなる方法でも良い。特に特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は有効に使用することができる。

【0069】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明に係る諸物性の測定は下記の要領で行なっ

た。

【0070】1) BET比表面積、細孔径分布、細孔容積、等温脱離曲線特性

アルミナ水和物またはPETフィルム上に受容層を形成した被記録媒体を、十分加熱・脱気してから窒素吸着脱離法を用いて測定した。(カンタクローム社製、オートソープ1)

・BET比表面積の計算はBrunauerらの方法を用いた。(J. Am. Chem. Soc., 60巻、309、1938年)

・細孔(半)径、細孔容積の計算はBarrettらの方法を用いた。(J. Am. Chem. Soc., 73巻、373、1951年)

・等温窒素吸着曲線から、最大吸着ガス量の、90%の吸着ガス量での吸着と脱離の相対圧差( $\Delta P$ )を求めた。

【0071】2) X線回折像

X線回折装置(理学電機社製)を用いて行なった。

【0072】3) アルミナ水和物の形状観察(アスペクト比、縦横比、粒子形)

アルミナ水和物をイオン交換水に分散させてコロジオン膜上に滴下して測定用試料を作った。この試料を透過型電子顕微鏡(日立社製、H-500)で観察した。

【0073】4) 水酸基数

アルミナ水和物1gを秤り取ってトリエチルアルミで滴定を行なった。

【0074】5) ゼータ電位

アルミナ水和物をイオン交換水に固形分濃度が0.1重量%になるように分散させた後に、硝酸を用いて分散液のpHを6に調整して測定した。(ブルックヘブン社製、Bi-ZETA plus、液温度20℃、アクリルセル使用)

【0075】6) 溶液粘度

アルミナ水和物の固形分濃度15重量%、20重量%もしくは25重量%の水分散液を作って、温度20℃の状態で、TOKIMEC社製、VISCOMETERを用いて、ずり速度7.9秒<sup>-1</sup>(固形分濃度15重量%の場合)、またはずり速度10.9秒<sup>-1</sup>(固形分濃度20または25重量%の場合)で測定した。

【0076】7) 硝酸根

アルミナ水和物から硝酸根を熱水抽出してイオンクロマト(日立、L-3720)で測定し、乾燥アルミナ水和物中の重量%として定量した。

【0077】8) 印字特性

1mmに16本の割合のノズル間隔で、128本のノズルを供えたインクジェットヘッドをY、M、C、Bkの4色分備えたインクジェットプリンターを用い、下記組成のインクにより、インクジェット記録を行なって、インクの乾燥性(吸収性)、画像濃度、しみ、ピーディングについて評価した。

【0078】(1) インク乾燥性

下記インク組成1のインクについて、Y、M、C、Bkそれぞれのインクを単色または多色でベタ印字した後の被記録媒体表面のインクの乾燥状態を記録部に指で触れて調べた。単色印字でのインク量を100%とした。インク量200%でインクが指に付着しないものを○、インク量100%でインクが指に付着しないものを△、同100%でインクが指に付着すれば×とした。

【0079】(2) 画像濃度

10 下記インク組成1のインクについて、Y、M、C、Bkインクでベタ印字した画像のそれぞれの画像濃度を、マクベス反射濃度計RD-918を用いて評価した。

【0080】(3) しみ、ピーディング

下記インク組成1について、Y、M、C、Bkそれぞれのインクを単色または多色でベタ印字した後の被記録媒体表面のしみを評価した。また下記2種類のインク組成のそれぞれについて、Y、M、C、Bkそれぞれのインクを単色または多色でベタ印字した後のピーディングを目視で評価した。単色印字でのインク量を100%とした。インク量200%で発生していなければ○、インク量100%で発生していなければ△、同条件で発生すれば×とした。

【0081】インク組成1

染料	5部
ジエチレングリコール	10部
ポリエチレングリコール	10部
水	75部

【0082】インク組成2

染料	5部
グリセリン	15部
ポリエチレングリコール	20部
水	70部

【0083】インク染料

Y : C. I. ダイレクトイエロー86
M : C. I. アシッドレッド35
C : C. I. ダイレクトブルー199
Bk : C. I. フードブラック2

【0084】実施例1~4

米国特許明細書第4242271号に記載された方法でアルミニウムドデキシドを製造した。次に米国特許明細書第4202870号に記載された方法で前記アルミニウムドデキシドを加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーをアルミナ水和物固形分が7.9%になるまで水を加えた。アルミナスラリーのpHは9.5であった。3.9%の硝酸溶液を加えてpHを調整した。表1に示すそれぞれの熟成条件でコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを75℃でスプレー乾燥してアルミナ水和物を得た。このアルミナ水和物は図2のX線回折像に示すように非晶質であった。また図3の図面代用写真(電子顕微鏡写真:倍率6万倍)に示

すように平板形状であった。アルミナ水和物の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を表2、図5及び図6に示す。

【0085】ポリビニルアルコール（日本合成化学工業（株）社製、ゴーセノールNH18）をイオン交換水に溶解・分散して10重量%の溶液を得た。上記4種類のアルミナ水和物を同じようにイオン交換水に分散して15重量%の分散液を得た。上記アルミナ水和物とポリビニルアルコール溶液を、アルミナ水和物固形分とポリビニルアルコール固形分が重量混合比で10:1になる量をそれぞれ計量、混合、攪拌して混合分散液を得た。前記混合分散液を、厚み100 $\mu$ mのPETフィルム（東レ社製、ルミラー）の上にダイコートして厚さ30 $\mu$ mのインク受容層を得た。図4は、該インク受容層の断面を示す図面代用写真（電子顕微鏡写真：倍率5万倍）であり、平板状アルミナ水和物がインク受容層中でランダムに並んでいることを示している。インク受容層の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その測定結果を表3に示す。

#### 【0086】実施例5～8

前記実施例1～4で調製したアルミナ水和物分散液と前記ポリビニルアルコール分散液を、アルミナ水和物固形分と実施例1と同じポリビニルアルコール固形分が重量混合比で15:1になる量をそれぞれ計量、混合、攪拌して混合分散液を得た。前記混合分散液を上質紙（大昭和製紙社製、しらおい157）上に20g/m<sup>2</sup> エアーナイフコートしてインク受容層を得た。インク受容層の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。測定結果を表4に示す。

#### 【0087】実施例9～12

原料バルブとしてフリーネス（C. S. F.）370m<sup>1</sup>の広葉樹さらしクラフトバルブ（LBKP）80部および針葉樹クラフトバルブ410m<sup>1</sup>の（NBKP）20部を使用し、これに填材として上記実施例1～4で調製したアルミナ水和物をバルブ固形分に対して35重量\*

表 1

\*%、歩留まり向上剤としてカチオン化澱粉（王子ナショナル社製、CATOF）を同じくバルブ固形分に対して0.3重量%内添させ、さらに抄紙直前にポリアクリルアミド系歩留まり向上剤（星光化学工業社製、パールブロックFR-X）を0.05重量%添加し、TAPP I標準シートフォーマーを用いて坪量70g/m<sup>2</sup>に抄紙した。次ぎに濃度2%の酸化澱粉（日本食品社製、MS3800）溶液をサイズプレス装置にて付着させて被記録媒体を得た。測定結果を表5に示す。

#### 10 【0088】比較例1

特開平4-4181号公報の実施例1に記載されている方法に従って、アルミナゾル（触媒化成社製、AS-2）とポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA117）を実施例1と同じPETフィルム上に塗布して被記録媒体を作った。前記アルミナゾルのゼータ電位を上記の方法で測定した。さらに前記アルミナゾルを固形分濃度として15%になるように濃縮して粘度を測定した。物性値を表6に示す。

#### 【0089】比較例2

20 特開平4-4181号公報の実施例4に記載されている方法に従って、アルミナゾル（触媒化成社製、AS-3）と比較例1と同じポリビニルアルコールを用いて被記録媒体を作った。物性値を表6に示す。

#### 【0090】比較例3

特開平3-143678号公報の実施例1に記載されている方法に従って、アルミナゾル（日産化学社製、100）と比較例1と同じポリビニルアルコールを用いて被記録媒体を作った。物性値は表6に示す。

#### 【0091】比較例4

30 特開平5-32037号公報の実施例1に記載されている方法に従って、アルミナゾルを作った。前記アルミナゾルと比較例1と同じポリビニルアルコールを用いて被記録媒体を作った。物性値は表6に示す。

#### 【0092】

#### 【表1】

熟成条件/試料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
熟成前pH	5.6	6.9	6.0	5.8
熟成温度(°C)	110	150	180	120
熟成期間	8時間	4時間	3時間	5時間
熟成装置	オートクレーブ	オートクレーブ	オートクレーブ	オートクレーブ

【0093】

※ ※【表2】



表 2

測定項目/試料	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
平均粒子径 (nm)	43	38	32	26
アスペクト比	9.3	5.6	7.9	10.0
縦横比	0.7	0.7	0.7	0.7
BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	75	93	135	200
平均細孔半径 (Å)	125	85	50	30
半値幅 (Å)	100	80	50	20
細孔容積 (cc/g)	0.57	0.55	0.55	0.51
相対圧差 (ΔP)	0.03	0.02	0.10	0.10
水酸基数 (個/g)	2.0×10 <sup>20</sup>	1.8×10 <sup>20</sup>	1.5×10 <sup>20</sup>	1.6×10 <sup>20</sup>
ゼータ電位 (mV)	20	23	17	17
硝酸根 (重量%)	0.1	0.1	1.0	1.0
分散液粘度 15重量%	20	20	17	17
(CPS) 20重量%	77	59	49	61
25重量%	409	460	430	457

【0094】

\* \* 【表3】

表 3

測定項目/試料	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
平均細孔半径 (Å)	125	80	40	30
半値幅 (Å)	140	100	60	40
細孔容積 (cc/g)	0.53	0.50	0.50	0.49
(cc/m <sup>2</sup> )	9.0	8.6	8.4	8.2
相対圧差	0.03	0.07	0.02	0.10
印字特性				
乾燥性	○	○	○	○
画像濃度 Y	1.58	1.55	1.53	1.53
M	1.47	1.50	1.48	1.52
C	1.60	1.57	1.61	1.55
Bk	1.64	1.61	1.59	1.57
滲み	○	○	○	○
ビーディング				
インク組成 1	○	○	○	○
インク組成 2	○	○	○	○

【0095】

※ ※ 【表4】

測定項目/試料	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
印字特性				
乾燥性	○	○	○	○
画像濃度 Y	1.42	1.42	1.44	1.43
M	1.43	1.47	1.46	1.45
C	1.47	1.45	1.46	1.49
Bk	1.48	1.47	1.45	1.46
滲み	○	○	○	○
ビーディング				
インク組成1	○	○	○	○
インク組成2	○	○	○	○

【0096】

\* \* 【表5】  
表 5

測定項目/試料	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
印字特性				
乾燥性	○	○	○	○
画像濃度 Y	1.02	1.02	1.04	1.03
M	1.03	1.07	1.06	1.05
C	1.07	1.05	1.06	1.09
Bk	1.08	1.07	1.05	1.06
滲み	○	○	○	○
ビーディング				
インク組成1	○	○	○	○
インク組成2	○	○	○	○

【0097】

\* \* 【表6】

表 8

測定項目/試料	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ゼータ電位 (mV)	10	7	9	10
分散液粘度 (CPS)	200	250	180	230
平均細孔半径 (Å)	20	33	20	80
半値幅 (Å)	10	14	12	15
細孔容積 (cc/g)	0.83	0.50	0.06	0.66
(cc/m <sup>2</sup> )	1.0	0.8	0.01	2.0
相対圧差	0.25	0.25	0.23	0.23
印字特性				
乾燥性	×	×	×	×
画像濃度 Y	1.68	1.67	1.66	1.69
M	1.51	1.54	1.53	1.50
C	1.50	1.52	1.51	1.53
Bk	1.46	1.48	1.47	1.46
滲み	△	△	△	○
ビーディング				
インク組成1	△	△	△	○
インク組成2	×	△	×	△

【0098】

【発明の効果】本発明の被記録媒体及びこれを用いたインクジェット記録方法は以下の効果を有する。

1) 各インク染料、溶媒成分は特定の径の細孔に選択的に吸着されるので、細孔径分布が広い媒体を用いるとインク組成に影響を受けにくくなる。そのためインク組成に対する選択性が高くなる。

2) ヒステリシスを持たないことでインクの中の溶媒成分の脱離がし易くなってインクの乾燥性が良くなって滲み、裏写りを防止することができる。

3) 平板状のアルミナを用いると最密充填構造をとった時に粒子間の間隙が幅広くできるため、ある程度広い分布を持った細孔径の媒体ができる。

4) 分散性が良いため、高い固形分濃度の分散液でも粘度を低くすることができる。

5) pHが中性領域でも分散性が良いので、分散液の酸の添加量を少なくすることができる。

\* 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の被記録媒体の断面を示す断面図である。

【図2】本発明のアルミナ水和物のX線回折像を示す図である。

【図3】本発明のアルミナ水和物の形状を示す図面代用写真である。

【図4】本発明のインク受容層の断面からみたインク受容層中のアルミナ水和物の配列を示す図面代用写真である。

【図5】本発明の実施例1のアルミナ水和物の細孔径分布を示す図である。

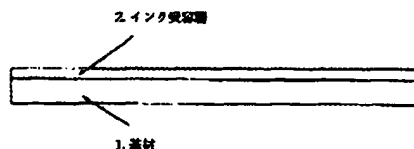
【図6】本発明の実施例1のアルミナ水和物の等温吸着曲線を示す図である。

【符号の説明】

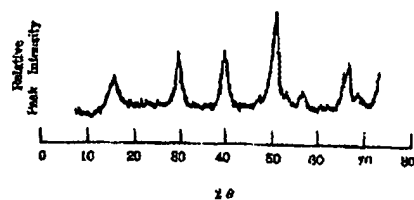
1 基材

\* 40 2 インク受容層

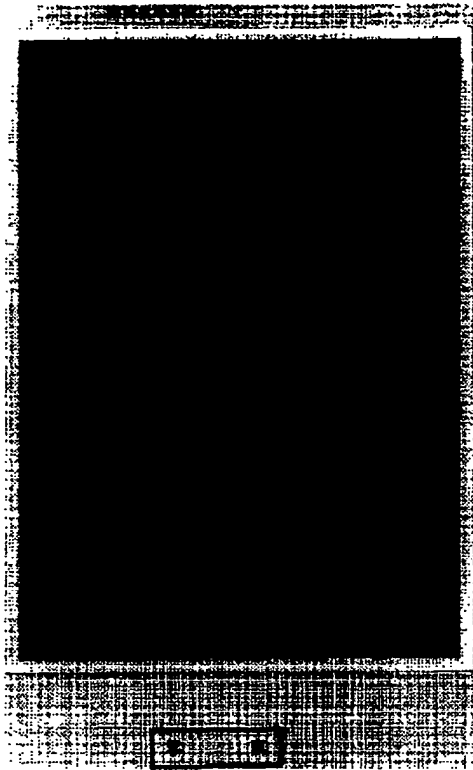
【図1】



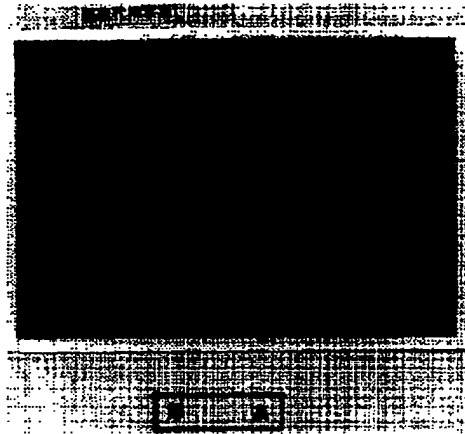
【図2】



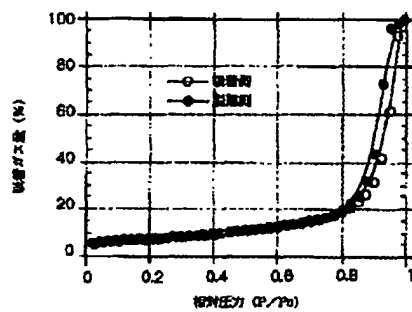
【図3】



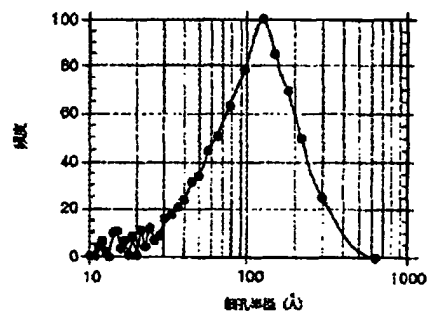
【図4】



【図5】



【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成6年8月1日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】本発明に用いるアルミナ水和物の粒子構造を示す図面代用写真である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】本発明に係るインク受容層の断面から見たイン

ク受容層中のアルミナ水和物の粒子構造を示す図面代用  
写真である。

